



(19)日本国特許庁（J P）

(12) 公開特許公報（A）

(11)特許出願公開番号

特開平5-181301

(43)公開日 平成5年(1993)7月23日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 G 9/08  
9/087

識別記号

3 1 1

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/ 08 3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-360181

(22)出願日 平成3年(1991)12月30日

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72)発明者 小沢 義夫

三重県度会郡玉城町野篠字又兵衛704番地  
19 京セラ株式会社三重玉城工場内

(72)発明者 池田 幸生

三重県度会郡玉城町野篠字又兵衛704番地  
19 京セラ株式会社三重玉城工場内

(72)発明者 吉岡 勝裕

三重県度会郡玉城町野篠字又兵衛704番地  
19 京セラ株式会社三重玉城工場内

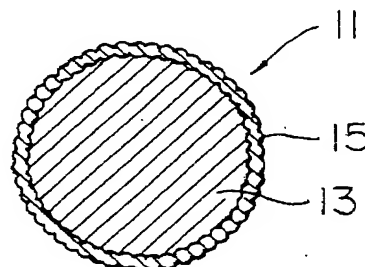
(74)代理人 弁理士 白村 文男

(54)【発明の名称】 静電潜像現像用トナーおよびその製造方法

(57)【要約】

【構成】 分子量3000～300000、ガラス転移点50～70℃のスチレン-アクリル系共重合体バインダー樹脂から形成された芯材13の囲りを、より高分子量、高ガラス転移点のスチレン系樹脂からなる殻材15で被包した二重構造トナー。芯材13の囲りにスチレンビーズを固着するとともに、軟化熔融させて一部一体化することにより、殻材15を形成できる。

【効果】 トナーの保存性を改善し、しかも、耐オフセット性と定着性のバランスをとって定着性能を改善でき、ヒートローラ方式による低温定着トナーとして好適。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芯材と、芯材を被包する殻材との二重構造からなり、

芯材を構成する合成樹脂よりも、殻材を構成する合成樹脂が重量平均分子量が大きく、かつ、ガラス転移点が高いことを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【請求項2】 合成樹脂としてのバインダー樹脂を含む芯材粒子の表面に対して、該バインダー樹脂よりも重量平均分子量が大きく、かつ、ガラス転移点が高い合成樹脂微粒子を固着させ、必要により成膜化して芯材粒子を被包する殻材層を形成することを特徴とする、芯材と殻材とからなる静電潜像用トナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等の現像プロセスにおいて用いられるトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法においては、一般に、光導電体からなる感光体表面に静電潜像を形成し、この潜像をトナー粒子により現像して可視像とし、これを直接、あるいは紙等に転写した後、熱や圧力などで定着している。

【0003】トナーの定着法としては、バインダー樹脂を含むトナーを加熱・軟化させて定着する加熱定着法や、圧力により塑性変形させて定着する圧力定着法が知られているが、ヒートローラ定着方式が広く採用されている。ヒートローラ定着方式は、加熱、加圧下に定着ローラと画像を形成したトナー粒子とを接触させ、トナーを軟化させて紙等に定着する方法であり、高速機対応の観点から、低温・低圧定着が要望されている。また、定着ローラにトナーの一部が付着し、この付着トナーが後に送られてくる紙を汚す、いわゆるオフセットの発生が問題となる。

【0004】そこで、トナーには、良好な熱応答性を示し、広い温度範囲でオフセットを起こすことなく定着ローラから離型する非オフセット性と、紙等にしつかりと密着する定着性が要求される。

【0005】この対策として、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス等のオレフィンワックスや、ステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩、エチレンビスステアロイルアミド等のアルキレンビス脂肪酸アミドなどを、オフセット防止剤、定着向上助剤としてトナー中に添加することも知られているが、いずれも一長一短があり、未だ満足すべきものではない。

【0006】また、トナーの定着性能を改善する方法として、バインダーとして用いられるスチレン系重合物、ポリエステル系重合物などの分子量分布を広げたり（特公昭55-6895号公報）、バインダー樹脂の分子量分布を2山構造として（特開昭56-16144号公

2

報）、分子量の分布を低分子側にシフトさせ、熱応答性を良くすることが提案されている。

【0007】しかしながら、これらの方法では、バインダー樹脂が全体として分子量分布を持つことから、トナーの定着性能や物性に悪影響を与えるような低分子物の含量が増加することが避けられず、トナーの保存性が低下して経時劣化したり、ホットオフセットを起こして定着ローラを汚すという問題があった。さらに、紙への密着性も必ずしも十分でなく、定着性の点でも問題がある。

【0008】一方、トナーの表面に無機微粒子を付着させることにより、流動性と保存性を改善することが知られているが、これは定着性能に対しては何ら改善効果を有しない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、保存性を悪化させることなく、定着性能が改善されたトナーおよびその製造方法を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の静電潜像現像用トナーは、芯材と、芯材を被包する殻材との二重構造からなり、芯材を構成する合成樹脂よりも、殻材を構成する合成樹脂が重量平均分子量が大きく、かつ、ガラス転移点が高いことを特徴とする。

【0011】本発明の芯材と殻材とからなる潜像用トナーの製造方法は、合成樹脂としてのバインダー樹脂を含む芯材粒子の表面に対して、該バインダー樹脂よりも重量平均分子量が大きく、かつ、ガラス転移点が高い合成樹脂微粒子を固着させ、必要により成膜化して芯材粒子を被包する殻材層を形成することを特徴とする。

【0012】

【発明の実施態様】図1は、本発明のトナーの模式断面図である。トナー11は、全体として球形ないし非定形であり、体積的に大半を占める芯材13と、芯材13の囲りを被包する殻材15とから構成されている。殻材15は、芯材13の表面に固定された微粒子の集合体として形成されている。

【0013】芯材13の表面への微粒子の固着は、例えば、芯材13（芯材粒子）と合成樹脂微粒子とを均一混合し、芯材13の表面に合成樹脂微粒子を付着させた後、機械的・熱的な衝撃力を与え合成樹脂微粒子を芯材13中に打ち込むようにして固定することにより行なわれる。合成樹脂微粒子は、芯材13中に完全に埋設されるのではなく、その一部を芯材13から突き出すようにして固定される。

【0014】このような合成樹脂微粒子の固着装置は、表面改質装置ないしはシステムとして市販されており、その一例を挙げれば以下の通りである。

【0015】（1） 乾式メカノケミカル法：

50. メカノケミカル（岡田精工（株））

3

メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン（株））

【0016】（2） 高速気流中衝撃法：  
ハイブリダイゼーションシステム（（株）奈良機械製作所）

クリプトロンシステム（川崎重工業（株））

【0017】（3） 湿式法：  
ディスパーコート（日清製粉（株））

コートマイザー（フロイント産業（株））

【0018】（4） 熱処理法：  
サーフュージング（日本ニューマチック工業（株））

（5） その他：  
スプレードライ（大川原化工機（株））

【0019】また、機械的・熱的な衝撃力の条件の設定、あるいは補助的に加熱することにより、合成樹脂微粒子を一体化して成膜化し、殻材15とすることもできる。この際、殻材15の形成時に加えられるエネルギーによって、殻材15の合成樹脂を架橋させることによって、所定の分子量およびガラス転移点を得ることもできる。図2に一部成膜化した場合の模式図を、図3にほぼ完全に成膜化した場合の模式図を示す。

【0020】なお、図3に示したように、ほぼ完全に殻材15を成膜化したトナーは、モノマーをコーティングしたのち加熱による表面架橋処理する等の、他の製造方法によっても製造できる。

【0021】芯材13は、従来のトナー自体と同様の構成のものが用いられ、例えば、バインダー樹脂（合成樹脂）の他に、着色剤、荷電制御剤、オフセット防止剤などを配合することができる。また、磁性体を添加して磁性トナーとすることもできる。バインダー樹脂としては、スチレン・アクリル共重合体等のポリスチレン系樹脂に代表されるビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂などが用いられる。

【0022】着色剤としてはカーボンブラックをはじめ各種の顔料、染料が；荷電制御剤としては第4級アンモニウム化合物、ニグロシン、ニグロシン塩基、クリスタルパイオレット、トリフェニルメタン化合物等が；オフセット防止剤、定着向上助剤としては低分子量ポリプロピレン、低分子ポリエチレンあるいはその変性物等のオレフィンワックス；磁性体としてはマグネタイト、フェライトなどが使用できる。

【0023】また、殻材15は、芯材13と同様の構成とすることもできるが、前記のバインダー樹脂と同様の合成樹脂のみから構成することもでき、あるいは他の補助成分を添加することもできる。殻材15の合成樹脂あるいは添加成分も含めた組成を選択することにより、トナーの帯電特性を制御することができる。

スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体（共重合比80/20）

カーボンブラック（MA-100、三菱化成工業（株）製）

ポリプロピレンワックス（ビスコール550P、三洋化成工業（株）製）

4

【0024】いずれの場合も、芯材13および殻材15は、加熱により軟化・熔融して定着されるために、合成樹脂を主体として構成される。そして、殻材15の合成樹脂が、芯材13のバインダー樹脂よりも、重量平均分子量が大きく、かつ、ガラス転位点が高いことが必要である。

【0025】芯材13のバインダー樹脂の重量平均分子量は3000～300000の範囲が好ましく、より好ましくは、3000～150000である。また、芯材13のバインダー樹脂のガラス転移点は50～70℃が好ましく、より好ましくは55～65℃である。

【0026】一方、殻材15の合成樹脂の重量平均分子量は、300000～3000000の範囲が好ましく、より好ましくは150000～1500000である。また、殻材15の合成樹脂のガラス転移点は60～80℃が好ましく、より好ましくは65～75℃である。

【0027】さらに、トナー11の中心部から表面部に向けて、分子量を漸増させて本発明のトナーとすることも好ましく、図4にこれを模式的に示した。この場合、トナー中心部のバインダー樹脂が前記の芯材バインダー樹脂の重量平均分子量を有し、トナー表面部のバインダー樹脂が前述の殻材合成樹脂の重量平均分子量を有するようにすればよい。このようなトナーは、例えば、トナー粒子を製造後に、加熱処理を施すことにより、トナー粒子の表面側をより架橋させることにより製造することができる。

【0028】本発明における芯材13（芯材粒子）は、常法により、例えば2軸押出機、ニーダ等で各成分を熔融混練後、ジェットミル等で粉碎し、分級することにより得られる。また、本発明のトナーは、一成分系現像剤として、あるいは、キャリアと混合して二成分系現像剤として用いることができる。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、トナーを芯材と殻材とから構成し、芯材主成分であるバインダー樹脂の重量平均分子量およびガラス転移点よりも、殻材のそれらをより大きく設定することにより、トナーの保存性を改善し、しかも、耐オフセット性と定着性のバランスをとって定着性能を改善でき、特に熱ローラ方式による低温定着用のトナーとして好適である。また、本発明の製造方法によれば、上記のような二重構造トナーを簡単に製造することができる。

【0030】

【実施例】

実施例1

88重量部

5重量部

5重量部

5

荷電制御剤(ボントロンN-07, オリエント化学(株)製)

【0031】上記配合比のトナー材料をスーパーミキサーにより混合し、混練機で押し出した後、冷却・粉碎・分級して、平均粒径 $10\mu\text{m}$ の粒子(芯材)を得た。GPL(ゲルパーミネーション・クロマトグラフィー)で芯材の重量平均分子量を測定したところ、50000であった。また、ガラス転位点はDSC(セイコー電子(株)製)で測定したところ $50^{\circ}\text{C}$ であった。

【0032】この芯材に対して5重量%の量で、平均粒径 $100\text{nm}$ 、ガラス転移点 $90^{\circ}\text{C}$ 、重量平均分子量1000000のポリスチレンビーズを添加し、スーパーミキサーで混合した後、表面改質装置(ハイブリタイザー, (株)奈良機械製作所)にて、芯材へのポリスチレンビーズの固定化、一部成膜化を行なった。得られたトナーは、表面が曲面化し、表面にポリスチレンの殻が形成されていた。

【0033】このトナーをフェライトキャリアに対して4%の濃度で添加して二成分現像剤とし、ヒートローラ式の定着装置を具えた京セラ製レーザービームプリンターF-800で、後記の通りに定着性能を評価し、併せて保存性(流動性)を試験したところ、以下の通りいずれも良好であった。

【0034】流動性: ◎

非オフセット温度:  $150\sim 210^{\circ}\text{C}$

定着性: 95% (ボンド紙でのソリッド部の定着性)

【0035】(1) 流動性

パウダーテスター(ホソカワミクロン社製)にて、60メッシュと100メッシュの2段フルイをセットし、パイプレーションの目盛を3にセットし、20メッシュフ

6

2重量部

ルイ残量を測定し、流動性(%)とする。値の大きいほど流動性は悪くなり、以下の基準で評価した。

【0036】◎: 20%以下

○: 20~50%

×: 50%以上

【0037】(2) 非オフセット温度

クリーナーパットを付けずに定着ローラを、トナー画像を有する転写紙に圧接触させ、トナーを融着させて定着する。次に、トナー画像を有しない転写紙を同様に定着ローラに圧接触させ、転写紙上にオフセット汚れが発生するかどうかを観察する。定着ローラの温度を変化させて上記操作を繰り返しオフセットが発生することなく定着可能な温度範囲を決定する。

【0038】(3) 定着性

複写したハーフ濃度の画像を、綿布で包んだ黄銅製の丸棒に1kgの荷重を掛けて10往復擦る。この操作の前後の画像濃度をマクベス反射計で測定し、その濃度の比率を求めて定着性とする。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のトナーの実施例を示す説明図である。

【図2】本発明のトナーの実施例を示す説明図である。

【図3】本発明のトナーの実施例を示す説明図である。

【図4】トナーの径方向の分子量変化を示すグラフである。

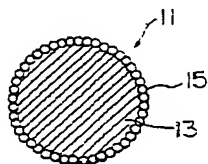
【符号の説明】

11 トナー

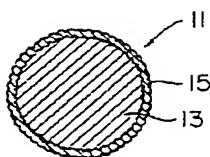
13 芯材

15 殻材

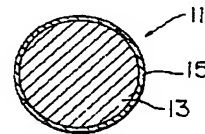
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

